

©1994 г.

**КРУПНОМАСШТАБНЫЕ СКОПЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ**

В.А.Юрьев, В.П.Калинушкин, Д.И.Мурин

Институт общей физики Российской академии наук, 117942, Москва, Россия
(Получена 27 июля 1993 г. Принята к печати 1 ноября 1993 г.)

Приведены результаты дефектоскопического исследования образцов монокристаллического арсенида галлия. Исследование выполнено методом малоуглового рассеяния света среднего ИК диапазона ($\lambda = 10.6$ мкм). Предлагается модель крупномасштабных примесных скоплений в арсениде галлия, которые, по мнению авторов, представляют собой области, насыщенные микровключениями Ga и антиструктурным дефектом Ga_{As} .

Исследования монокристаллов арсенида галлия методом малоуглового рассеяния света ($\lambda = 10.6$ мкм) были начаты сравнительно давно (см. [¹⁻⁴]). Настоящая статья обобщает результаты этих работ, а также исследований, выполненных в самое последнее время.

• 1. Исследованные образцы

В настоящей работе были исследованы образцы полуизолирующего и низкоомного арсенида галлия, выращенного методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава под флюсом B_2O_3 . Монокристаллы полуизолирующего нелегированного GaAs, выращенные с избытком As, (SI GaAs), материала, легированного хромом (GaAs:Cr) и индием (GaAs:In, с концентрацией индия $N_{\text{In}} = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), имели удельное сопротивление при 300 К $10^7 \div 10^9 \Omega \cdot \text{см}$ и подвижность $(1 \div 5) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Образцы специально не легированного низкоомного арсенида галлия (LR GaAs) имели концентрацию электронов $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при подвижности около $5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Плотность дислокаций в материале составляла $10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Образцы вырезались из монокристаллических слитков вдоль кристаллографических плоскостей (111), (110) и (100).

Всего исследовано несколько сотен областей в десятках образцов, что дает основание считать полученные результаты достаточно общими для арсенида галлия, выращенного методом Чохральского.

2. Эксперименты и результаты

Исследование образцов арсенида галлия строилось по той же схеме, что и исследование фосфида индия в работах [5,6]. Характерные угловые диаграммы рассеяния света монокристаллами арсенида галлия представлены на рис. 1. Установлено, что крупномасштабные примесные скопления в этом материале (как и в фосфиде индия) сферически симметричны, а распределение диэлектрической проницаемости в их объеме хорошо аппроксимируется близкой к гауссовой радиальной профильной функцией [1,2]. Характерные размеры скоплений (a), интенсивность рассеяния света разными классами скоплений под нулевым углом (I_0/W_0) и параметр концентрации скоплений ($C\Delta n_m^2$) приведены в табл. 1 (здесь сохранены обозначения, принятые в [5,6]).

Таблица 1. Размеры скоплений (a), интенсивность рассеяния света под нулевым углом (I_0/W_0) и параметр концентрации ($C\Delta n_m^2$) в арсениде галлия

Материал	Радиусы скоплений a , мкм	$\lg(I_0/W_0)$	$\lg(C\Delta n_m^2)$
GaAs:Cr	~ 17	$-(1.9 \div 1.8)$	~ 36.0
	$9.0 \div 9.9$	$-(2.6 \div 2.0)$	$36.9 \div 37.5$
	≤ 2	$-(3.4 \div 3.0)$	-
SI GaAs*	$13.4 \div 19.7$	$-(1.5 \div 1.2)$	$36.4 \div 37.0$
	$8.8 \div 9.0$	$-(2.3 \div 2.1)$	$37.3 \div 37.5$
	≤ 2	$-(3.3 \div 3.1)$	-
SI GaAs**	$18.4 \div 21.7$	$-(1.1 \div 0.4)$	$36.4 \div 37.0$
	$7.1 \div 8.6$	$-(1.9 \div 1.5)$	$37.9 \div 38.5$
	≤ 2	$-(3.3 \div 3.1)$	-
LR GaAs	$22.8 \div 27.3$	$0.3 \div 0.7$	$37.2 \div 37.4$
	$10.3 \div 12.4$	$-(1.6 \div 1.2)$	$37.4 \div 37.8$
	≤ 2	~ -2.0	-
GaAs:In	$9.4 \div 9.9$	$-(1.3 \div 1.4)$	$38.0 \div 38.1$
	≤ 2	~ -2.2	-

П р и м е ч а н и е. * Кристаллы выращены в Гиредмёт.

** Кристаллы выращены в СКТБ при ИПФ АН Молдовы.

Изменение температурных зависимостей интенсивности рассеяния света (рис. 2) позволило установить, что скопления в GaAs, как и в InP [5,6], образованы мелкими точечными центрами.

3. Обсуждение результатов и модель скоплений

Как уже говорилось в [5,6], для оценки концентрации свободных носителей в скоплениях и энергии активации образующих их точечных центров необходимо знать величину концентрации самых скоплений в исследуемом материале. К сожалению, авторы в настоящее время не

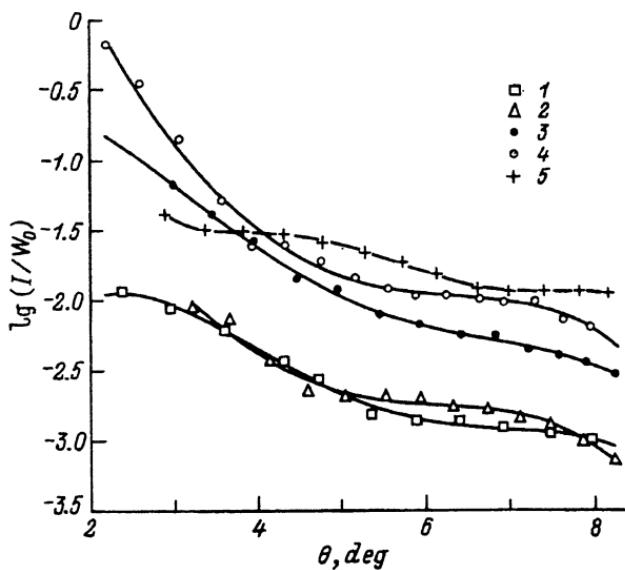


Рис. 1. Характерные угловые диаграммы рассеяния света монокристаллами арсенида галлия: 1 — GaAs:Cr; 2 — SI GaAs (Гиредмет); 3 — Si GaAs (СКТБ при ИПФ АН Молдовы); 4 — LR GaAs; 5 — GaAs:In ($N_{In} = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). $T = 300 \text{ K}$.

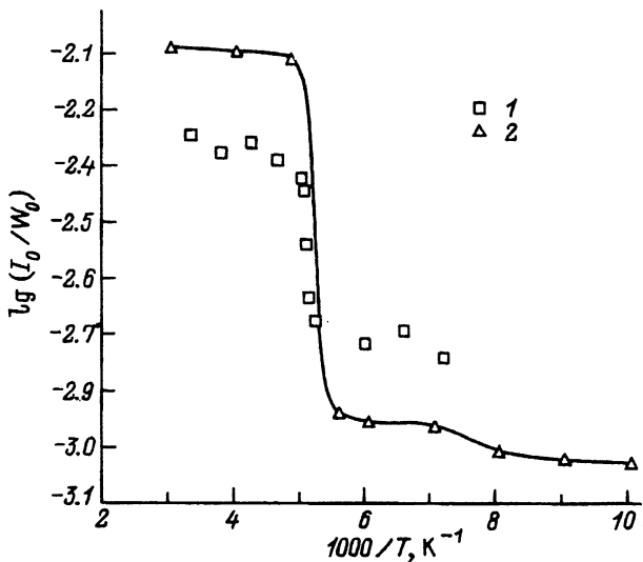


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности рассеяния света: 1 — GaAs:Cr ($\bar{a} = 9.5 \text{ мкм}$); 2 — SI GaAs ($\bar{a} = 8.9 \text{ мкм}$).

располагают данными, позволяющими сделать оценки концентрации скоплений в GaAs¹. Поэтому для определения величины концентрации носителей и энергии активации точечных центров по аналогии с InP были приняты оценки концентрации скоплений (C), выполненные в [5,6]. Основанием для такого допущения послужило, во-первых, сходство условий роста и дефектного состава этих материалов, во-вторых, близость основных параметров скоплений в фосфиде индия и арсениде галлия, в-третьих, то, что в арсениде галлия зарегистрированы и достаточно хорошо изучены микровключения Ga^[7-9] (напомним, что в фосфиде индия основу скоплений, по нашему мнению, составляют микровключения In^[5,6]). По данным [7] микровключения имеют размеры около 0.2 мкм и занимают около 0.35% объема кристалла. С нашей точки зрения, приведенные аргументы являются достаточно веским основанием для того, чтобы принять концентрацию скоплений $C \sim 2 \cdot 10^5 \div 10^6 \text{ см}^{-3}$ для всех классов скоплений. Следует заметить, что дефекты, близкие по размерам и форме к скоплениям, исследуемым в настоящей работе, отчетливо видны внутри дислокационной сетки на лазерных томограммах SI GaAs, приведенных в [10,11].

Вычисленные по температурным зависимостям интенсивности рассеяния (рис. 2) значения энергии активации точечных центров, образующих скопления, составили (в модели скоплений p -типа проводимости): $60 \div 95 \text{ мэВ}$ для GaAs:Cr и $60 \div 90 \text{ мэВ}$ для SI GaAs. Эти величины близки к энергии первой ионизации двойного акцептора Ga_{As} [12-18]: $77 \pm 3 \text{ мэВ}$ [16]. Напомним, что аналогичные оценки дали для фосфida индия значения, близкие к энергии первой ионизации центра In_p [5,6].

Таким образом, крупномасштабные скопления в арсениде галлия, вероятнее всего, являются областями, обогащенными микровключениями Ga и антиструктурными дефектами Ga_{As}.

Основные параметры скоплений приведены в табл. 2.

Модель скоплений n -типа проводимости рассматривается в работе [19].

В заключение следует остановиться на возможной альтернативе предложенному в качестве доминирующего в скоплениях центру Ga_{As}. Согласно данным [16,17], близкой к энергии первой ионизации этого центра энергии активации ($68 \div 69 \text{ мэВ}$) обладает комплекс $[V_{\text{Ga}} - \text{Ga}_{\text{As}}]$ образующийся в результате перескока атома галлия на вакансию мышьяка ($V_{\text{As}} \rightarrow V_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}}$) и являющийся, как и изолированный дефект Ga_{As}, акцептором. Точность выполненных выше оценок не позволяет сказать, какой из этих дефектов образует скопления. Согласно предлагаемому в настоящей статье сценарию, скопления образуются вокруг неких «ядер конденсации» из пересыщенного галлием твердого раствора GaAs в процессе послеростового охлаждения кристалла. Такой раствор содержит много V_{As} , из которых может образовываться комплекс $[V_{\text{Ga}} - \text{Ga}_{\text{As}}]$. С другой стороны, помимо стока V_{As} на дислокации и на скопления Ga^[8,9] может идти реакция $V_{\text{As}} + \text{Ga} \rightarrow \text{Ga}_{\text{As}}$, приводя-

¹ В настоящее время ведется работа над методикой визуализации скоплений, которая позволит делать оценки концентрации скоплений непосредственно из результатов измерения рассеяния света. Первые данные, полученные О.В. Астафьевым с использованием этой методики, подтверждают приведенные далее оценки.

Таблица 2. Параметры скоплений a , p_m , p_v в арсениде галлия и энергии активации их центров (ΔE_i) (здесь p_m — максимальная концентрация дырок в скоплениях; p_v — концентрация дырок в скоплениях, пересчитанная на единицу объема кристалла)

Материал	Радиусы скоплений a , мкм	p_m , 10^{16} см $^{-3}$	p_v , 10^{14} см $^{-3}$	ΔE_i , мэВ
GaAs:Cr	~ 17	(0.7 \div 2)	(0.8 \div 1)	—
	9.0 \div 9.9	(2 \div 9)	(0.5 \div 0.8)	60 \div 95
SI GaAs*	13.4 \div 19.7	(1 \div 5)	(1 \div 3)	—
	8.8 \div 9.0	(3 \div 9)	(0.5 \div 0.8)	60 \div 90
SI GaAs**	18.4 \div 21.7	(1 \div 5)	(3 \div 4)	—
	7.1 \div 8.6	(5 \div 30)	(0.8 \div 2)	—
LR GaAs	22.8 \div 27.3	(6 \div 10)	(1 \div 5)	—
	10.3 \div 12.4	(6 \div 20)	(0.9 \div 5)	—
GaAs:In	9.4 \div 9.9	(7 \div 20)	(1 \div 3)	—

П р и м е ч а н и е. * Кристаллы выращены в Гиредмет.

** Кристаллы выращены в СКТБ при ИПФ АН Молдовы.

щая к образованию в области скоплений изолированного дефекта Ga_{As}. Ее скорость, как и скорость реакции, приводящей к образованию комплекса [V_{Ga} — Ga_{As}], должна зависеть от положения уровня Ферми в объеме формирующегося скопления. Согласно вычислениям, выполненным в [18], энергия образования комплекса [V_{Ga} — Ga_{As}] положительна в материале *p*-типа и отрицательна в материале *n*-типа проводимости, т.е. условия для предпочтительного образования (и устойчивого существования) этого дефекта создаются в материале *n*-типа проводимости. Вместе с тем его энергия связи всегда положительна и монотонно спадает с увеличением энергии Ферми материала. Несмотря на это, в [16] утверждается, что изолированные двухзарядные дефекты Ga_{As} характерны для материала *n*-типа, а комплексы [V_{Ga} — Ga_{As}] — для материала *p* — типа проводимости.

Кроме того, комплексы [V_{Ga} — Ga_{As}] обычно регистрируются в материале, выращенном с избытком Ga [16] (хотя есть и другие данные [17]). Скопления, согласно предлагаемой модели, являются областями, выросшими с избытком Ga (и имеющими *p*-тип проводимости). Поэтому не исключено, что доминирующим дефектом в них окажется комплекс [V_{Ga} — Ga_{As}]. Возможно также, что в их состав входят как изолированный галлиевый акцептор, так и его вакансационный комплекс (их образование может происходить на разных стадиях формирования скоплений, не исключена реакция комплекса с Ga, приводящая к образованию Ga_{As}). Уточнить дефектный состав скоплений помогли бы дополнительные эксперименты: обнаружение в температурной зависимости рассеяния ступеньки, отвечающей второй ионизации изолированного галлиевого антиструктурного дефекта (~ 200 мэВ), подтвердило бы его присутствие в скоплениях, а вакансационный комплекс может быть зарегистрирован при измерении люминесценции.

Авторы благодарят И.М. Тигиняну за плодотворное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] В.П. Калинушкин. Тр. ИОФАН. (М.), **4**, 3 (1986).
- [2] V.V. Voronkov, S.E. Zabolotskiy, V.P. Kalinushkin, D.I. Murin, M.G. Ploppa, V.A. Yuryev. J. Cryst. Growth, **103**, 126 (1990).
- [3] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, В.П. Калинушкин, Д.И. Мурин, Э.М. Омельяновский, Л.Я. Первова, А.М. Прохоров, В.И. Райхштейн. ФТП, **18**, 1363 (1984).
- [4] V.P. Kalinushkin, D.I. Murin, E.M. Omeljanovsky et al. Semicond. Sci. Techn., **2**, 379 (1987).
- [5] В.П. Калинушкин, В.А. Юрьев, Д.И. Мурин. ФТП, **25**, 798 (1990).
- [6] V.P. Kalinnuskin, V.A. Yuryev, D.I. Murin, M.G. Ploppa. Semicond. Sci. Techn., **7**, A255 (1992).
- [7] Е.А. Глушков, Н.В. Измайлова, А.А. Литвин и др. Изв. АН СССР. Неогр. матер., **21**, 2003 (1985).
- [8] В.Т. Бублик, М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Изв. вузов. Физика, вып. 1, 7 (1980).
- [9] В.Т. Бублик, В.В. Карапаев, Р.С. Кулагин, М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский, О.Г. Столяров, Л.П. Холодный. Кристаллография, **18**, 353 (1973).
- [10] Yo. Otoki, M. Watanabe, T. Inada, S. Kuma. J. Cryst. Growth., **103**, 85 (1990).
- [11] T. Inada, Yo. Otoki, K. Ohata, S. Taharasako, S. Kuma., J. Cryst. Growth, **96**, 327 (1989).
- [12] A.H. Георгобиани, И.М. Тигиняну. ФТП, **22**, 3 (1988).
- [13] E.R. Weber, M. Kaminska. Proc. V Int. Conf. on Semi-insulating III-V Mater. (ed. by G. Grossmann, L. Ledebro), 111. Bristol: Adam Hilger (1988).
- [14] J. Wagner. Phys. Scr. T., **29**, 167 (1989).
- [15] Zhaoqing Fang, Lei Shan, T.E. Schkesinger, A.G. Milnes. Sol. St. Electron., **35**, 405 (1989).
- [16] M. Bugajski, K.H. Ko, J. Lagowski, H.S. Gatos. J. Appl. Phys., **65**, 596 (1989).
- [17] P.W. Yu., D.C. Look, W. Ford. J. Appl. Phys., **62**, 2960 (1987).
- [18] G.A. Baraff, M. Schlüter. Phys. Rev. B, **33**, 7340 (1986).
- [19] В.П. Калинушкин, В.А. Юрьев, Д.И. Мурин и др. В кн.: VII международная конференция по микроэлектронике «Microelectronics '90». Т. 1, 57. Минск (1990).

Редактор Л.В. Шаронова